

活性化된 Cyclopropane 誘導體의 重合*

(Polymerization of Activated Cyclopropane Derivatives)

趙 義 煥 · 金 鎮 峰**

1. 序 論

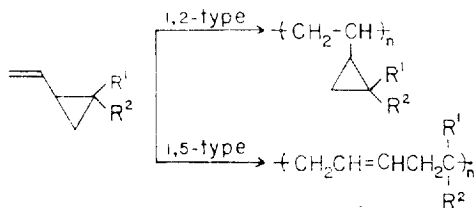
Cyclopropane 化合物은 상당한 ring strain 을 갖고 있으며 여러 化學反應에서 탄소-탄소 2 重結合과 비슷한 性質을 보여 준다. Cyclopropane 化合物의 代表的 反應으로서 親電子體, 親核體, 그리고 radical 에 의한 開環添加反應을 들 수 있으며 이러한 開環反應은 極性基나 비닐基 等과 같은 적당한 置換基를 導入함으로써 현저히 向上되어진다. Cyclopropane 化合物化學의 이러한 特異性 때문에 cyclopropane 化合物의 開環反應, 異性質化反應 및 重合反應 等이 廣範圍하게 연구되어 왔으나 cyclopropane 으로부터 開環反應에 의해 高分子量의 폴리머를 얻은 例는 잘 알려져 있지 않으며 重合이 試圖된 대부분의 경우에서도 단지 構造가 確實하지 않은 低分子量의 oligomer 정도가 얻어졌을 뿐이다.

이러한 熱力學的으로 重合이 가능한 cyclopropane 重合物의 重合失敗는 適當치 않은 모노머 分子의 構造 및 알맞는 重合條件의 選擇失敗에 있다고 생각되어지며 本 研究室에서는 지난 몇 년 동안 重合성이 向上 될 것이라고 豫想되는 cyclopropane 유도체의 構造設計 및 이들 유도체들의 重合에 對하여 研究를 進行시켰다¹⁻⁵. 이러한 研究에 있어서 몇 가지 成功的인 結果가 얻어졌으며 이들 結果들을 要約報告하고자 한다.

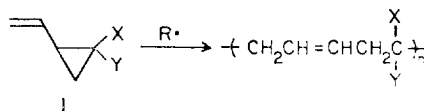
2. Radical 重合

2-1. Vinylcyclopropane 誘導體의 Radical 重合

일반적으로 cyclopropane 化合物은 重合反應을 일으킬 만큼 충분한 反應性은 없으며 특히 radical 에는 安定한 편이다. 그러나 vinyl 基가 導入됨으로써 化學反應性이 向上되어 Ziegler-Natta 觸媒에 의한 1,2-型 重合⁶, cation 開始劑에 의한 混合型 重合⁷이 가능하며 비닐基이외에 또 다른 적당한 官能基를 添加하면 radical 開始劑에 의해서 1,5-型 重合^{8,9,10}이 좀더 용이하게 되나 대부분의 vinylcyclopropane 들의 radical 重合으로 얻어진 生成物은 低 分子量으로서 中 種 架橋를 이루고 있다.



本 研究室에서는 좀더 反應性이 클 것으로 豫想되는 vinylcyclopropane 化合物을 合成하여 radical 重合^{1,2}을 試圖하였다. Diethyl 2-vinylcyclopropane-1,1-dicarboxylate (Ia), 2-vinylcyclopropane-1,1-dicarbonitrile (Ib), ethyl 1-cyano-2-vinylcyclopropane carboxylate (Ic), 그리고 1,1-diphenyl-2-vinylcyclopropane (Id) 을 合成하여 radical 에 依한 bulk 重合 solution

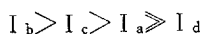


- Ia: X = Y = -CO₂Et
- Ib: X = Y = -CN
- Ic: X = -CN, Y = -CO₂Et
- Id: X = Y = -Ph (no polymer, II d)

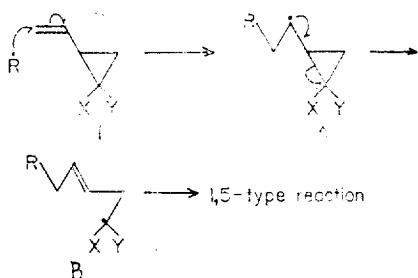
*本稿는 成佐慶博士 回甲記念講演會에서 行한 講演內容임.

**韓國科學技術院(I whan Cho and Jin-bong Kim, Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul, 131 Korea)

重合들을 試圖한 결과 I_d 를 제외한 나머지 모노머들은 높은 收得率로 高分子量의 重合體를 얻을 수 있었으며 1,5-型 反應메카니즘을 보여 주었다. 收得率에 의한 重合傾向은 다음과 같다.



反應메카니즘을 살펴보면 radical 이 우선 비닐기를 공격하여 cyclopropyl carbinyl radical (A)을 만들고 곧 異性質化하여 allylcarbinyl radical (B)이 된 후 이 radical 이 다른 모노머의 비닐기를 공격하여 繼續인 重合이 이루어지게 된다.

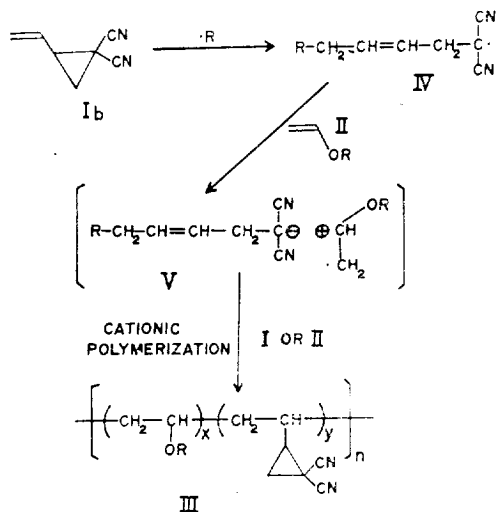


Cyclopropylcarbinyl radical (A)은 cyclopropyl기에 의해 약간 安定化되나 allyl carbinyl radical(B)은 두개의 置換基에 의해 훨씬 더 安定化될 수 있으며 이들 置換基에 의한 radical 安定化 効果는 1,5-型 重合反應에 지대한 影響을 미치게 된다. 實驗結果에 의하면 radical 을 安定化시키는 데에는 ethoxycarbonyl 基보다 nitrile 基가 더 효과적이며 이점은 2개의 nitrile 基가 置換된 I_b 가 2개의 ethoxycarbonyl 基가 置換된 I_a 보다 더 反應性이 좋다는 點과 일치한다. I_d 의 單一重合이 불가능한 이유는 1,1-diphenylethylene 에서와 마찬가지로 주로 두개의 phenyl 基에 의한 radical 의 過 安定化때문인 것으로 여겨진다. 한편 위에서 말한 活性化된 cyclopropane 들은 styrene, MMA, acrylonitrile 등과 같은 보통의 모노머들과의 重合이 1,5-型 重合메카니즘에 의해 잘 進行되었으며 單一重合이 되지 않는 I_d 도 maleic anhydride 와 같은 모노머와 1,5-型 重合이 가능하였다.

2-2. Alkyl Vinyl Ether 와의 Radical 重合

2-Vinylcyclopropane-1,1-dicarbonitrile (I_b)을 포함한 活性化된 1,1-disubstituted 2-vinyl cyclopropane 들이 單一重合 및 styrene, vinylacetate, acrylonitrile 등과 같은 모노머들과의 重合에서 1,5-型 重合을 보여주는데 반하여 강한 전자끄는기를 갖고 있는 I_b 와 alkyl vinyl ether 와의 radical 重合⁵에서는 豫想치 않았던 1,2-型 重合이 進行되었는데 흥미로운 反應메카니즘이 觀測되었다. 이러한 결론은 I_b 와 alkyl vinyl ether 와의 重合體들이 I_b 보다는 vinyl ether 들이 더 많이 含有되어 있다는 데서 얻어진다.

일반적으로 vinyl ether 는 radical 에 의해 單一重合이 되지않으나 電子不足型 모노머인 acrylonitrile, maleic anhydride 와는 radical 重合이 가능한 것으로 알려져있다. 本 研究의 實驗結果에 의하면 I_b 와 alkyl vinyl ether 와의 重合은 아래 그림과 같이 radical 에 의해 促進形成된 electron donor-acceptor 錯體를 통하여 cation 메카니즘으로 進行된다고 생각된다.

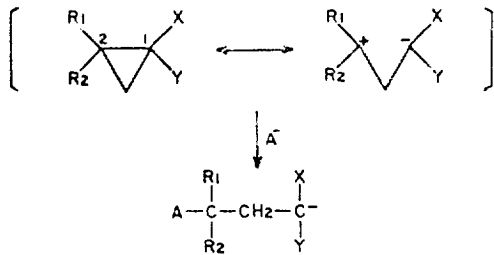


Radical 開始劑의 분해로 생겨난 初期 radical 이 I_b 와 反應하여 radical IV 를 만들고 이 radical 이 電子가 풍부한 II 와 反應하여 zwitterionic

radical 中間體(V)를 形成하게 되며 이어서 II의 cation 重合이 進行된다고 여겨진다.

3. 음이온 重合

Cram¹¹과 Danishefsky¹²의 研究에 의하면 전자 주는基와 전자끄는基를 동시에 갖고 있는 活性化된 cyclopropane 誘導體들이 開環反應할 때 zwitterionic 轉移狀態를 보여 주며 이러한 “push-pull” 構造를 이루고 있는 cyclopropane 들은 이온화에 의해 탄소-탄소 結合이 약해져서 弱한 親核體에 의해서도 쉽게 開環될 수 있다.

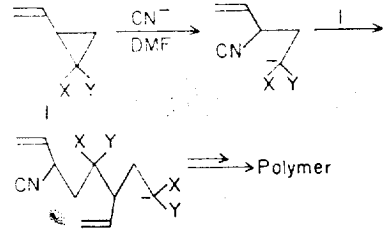


R₁, R₂: positive-charge-distributing groups
X, Y: negative-charge-distributing groups

이러한 結果들은 活性化된 cyclopropane 化合物들의 이온에 依한 開環重合의 가능성을 제시하고 있으며 本 研究室에서 처음으로 시도된 1,1-disubstituted 2-vinylcyclopropane 의 음이온 重合³에서 그 實例를 볼 수 있다. 活性化된 vinylcyclopropane 의 음이온 重合은 radical 에 의한 1,5-型 重合과는 달리 단순히 고리가 열리는 重合메카니즘을 보이고 있다. I_a, I_b, I_c, I_d 를 NaCN 을 음이온 開始劑로 하여 DMF 에서 음이온 重合시켰을 때 I_b와 I_c만이 開環重合이 일어났고 I_a와 I_d는 n-butyl lithium과 같은 強力한 base 를 사용하여도 重合은 일어나지 않았다.

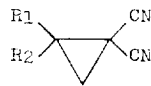
實驗結果에 의하면 I_b의 反應性이 가장 크고 I_d가 가장 작은 것으로 나타났으며 이러한 事實은 음이온 重合의 推進力이 進行되는 음이온의 安定성과 깊은 관계가 있음을 말해준다. 음이온 重合의 메카니즘을 살펴보면 다음과 같다. 初期 cyanide 이온이 비닐基보다는 陽電荷를 띤 탄소 원자를 공격하고 결과적으로 生成된 음이온은

두개의 전자끄는基에 의해 安定化되며 곧 이어 다른 모노머를 연속 공격함으로써 重合이 進行된다.



한편 活性化된 vinylcyclopropane 의 음이온 重合이 성공함에 따라 vinyl 基를 갖지 않는 活性化된 substituted cyclopropane 의 음이온 開環重合⁴이 시도되었다.

2-Phenylcyclopropane-1,1-dicarbonitrile (VI), 2-ethylcyclopropane-1,1-dicarbonitrile (VII), 2,2-dimethylcyclopropane-1,1-dicarbonitrile (VIII), 그리고 2-acetoxycyclopropane-1,1-dicarbonitrile (IX)을 cyanide 이온으로 처리했을 때 VI과 IX¹³는 開環重合이 매우 잘 일어났다.



- Ib: R₁ = -CH=CH₂ R₂ = -H
- VI: R₁ = -Ph R₂ = -H
- VII: R₁ = -CH₂CH₃ R₂ = -H
- VIII: R₁ = -CH₃ R₂ = -CH₃
- IX: R₁ = -O^oCCH₃ R₂ = -H

活性化된 cyclopropane 유도체의 음이온 開環 重合의 傾向은 다음과 같다.



이상의 結果로부터 음이온 重合에 가장 큰 영향을 주는 것은 置換基의 電氣的 特性으로 생각되며 다음 조건을 만족시킬 때에 cyclopropane 의 음이온 開環重合은 容易해진다.

1) 전자 주는基와 전자끄는基(inductive effect)보다는 resonance effect가 더 유리)가 적절히 置換되어 “push-pull” 構造를 이루므로써 cyclopropane 의 1, 2 위치가 zwitterionic 分極에 의해 活性化될 것.

2) 1 위치의 置換基들에 의해 成長되는 음이온이 安定化될 수 있을 것.

4. 結 論

開環重合이 어려운 것으로 알려졌던 cyclopropane 化合物의 成功的인 radical 重合과 음이온 重合으로 인해 cyclopropane 化合物은 탄소 2 重結合을 갖는 olefins 과 더불어 hetero atom 을 포함하지 않고 탄소結合만으로 사슬을 이루는 重合體를 合成하는 새로운 모노머 system 으로 登場하게 되었으며 高分子의 合成에 있어서 새로운 가능성을 提示하게 되었다.

비교적 일찍부터 연구되어진 vinylcyclopropane 의 代表的 重合 mode 인 1,5-型 및 1,2-型 重合과 本 研究室에서 成功시킨 단순 開環重合은 反應條件에 따라 選擇적으로 進行시킬 수 있으며 同一-모노머로부터 構造와 物性이 전혀 다른 異形重合體를 얻을 수 있는 드문 例를 보여 준다. 한편 cyclopropane 을 포함하여 strained ring molecule 에 適當한 置換基를 導入함으로써 얻어지는 탄소-탄소 結合의 活性化로 인한 重合反應性的 向上은 새로운 重合反應系의 摸索에 있어서 모노머의 活性化의 한 方法을 提示하고 있으며 기존 方法으로는 얻을 수 없었던 重合體를 設計合成할 수 있는 새로운 方法으로 注目할 만하다.

參 考 文 獻

1. I. Cho and K.D. Ahn, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **15**, 751 (1977).

2. I. Cho and K.D. Ahn, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3169 (1979).
3. I. Cho and K.D. Ahn, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3183 (1979).
4. I. Cho and J. B. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3053 (1980).
5. I. Cho and J.Y. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **18**, 639 (1980).
6. C.G. Overberger and G.W. Halek, *J. Polym. Sci.*, A-1, **8**, 359 (1970).
7. A.D. Ketley, A.J. Berlin, and L.P. Fisher *J. Polym. Sci.* A-1, **5**, 227 (1967).
8. T. Takahashi and I. Yamashita, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 869 (1965).
9. T. Takahashi, *J. Polym. Sci.*, A-1, **6**, 403 (1968).
10. I.S. Lishanskii, A.G. Zak, E.F. Fedorova and A.S. Khachaturov, *Vysokomol. Soedin*, **7**, 966 (1965). translated into English in *Polym. Sci. USSR*, **7**, 1066 (1965).
11. A.B. Chmurnu and D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4237 (1973) and references cited therein.
12. S. Danishefsky and R.K. Singh, *J. Org. Chem.*, **40**, 3807 (1975) and references cited therein.
13. Unpublished results.